

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-266866

(43)Date of publication of application : 28.09.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-079153

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 21.03.2000

(72)Inventor : SHOJI HIROMASA  
HAMADA TAKESHI  
SUGIURA TSUTOMU  
KONO TARO**(54) NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY  
AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode active material for lithium ion secondary battery and lithium ion secondary battery using the same, that has a performance surpassing that of the current lithium ion secondary battery using graphite carbon material.

SOLUTION: This is a negative electrode active material for lithium ion secondary battery as well as a lithium ion secondary battery using the same that is characterized in that the negative electrode active material contains silicic particles having a compound made of silicon and boron dispersed minutely at least in the particles.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-266866

(P2001-266866A)

(43) 公開日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-79153(P2000-79153)

(22) 出願日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 莊司 浩雅

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 濱田 健

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極活物質およびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 現行の黒鉛系炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池を凌駕する性能を有するリチウムイオン二次電池用負極活物質及び、これを用いたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明は、負極活物質が、ケイ素とホウ素からなる化合物を少なくとも粒子内に微細に分散したケイ素質粒子を含んでなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質で及び、これを用いたリチウムイオン二次電池である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質が、ケイ素とホウ素からなる化合物を少なくとも粒子内に微細に分散したケイ素質粒子を含んでなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項2】 前記ケイ素とホウ素からなる化合物はケイ素より低い電気比抵抗を有する、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項3】 前記ケイ素とホウ素からなる化合物は主として $SiB_n$ （ここで $3 \leq n \leq 14$ ）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項4】 前記ケイ素とホウ素からなる化合物は $SiB_n$ および/または $SiB_n$ である、請求項3記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項5】 前記負極活物質はさらに炭素質粒子を含んでなる、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項6】 正極活物質、負極活物質および非水系電解質を含有するリチウムイオン二次電池であって、該負極活物質が請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質及びリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度を有するため、移動体通信、携帯用情報端末用電源として利用され、端末の普及とともにその市場が急速に伸びている。それに伴い端末機器の特徴である小型、軽量をさらに追及するため、機器の中で大きな容積を占める電池に対し更なる小型、軽量化の性能改善が求められている。

【0003】現在、その二次電池に使用されている負極活物質は、主に黒鉛系炭素質材料であり、電池性能を左右するキーマテリアルとなっている。しかしながら、その材料中にリチウムを可逆的に挿入・脱離できる量は炭素6原子に対してリチウム1原子が限界であり、電気容量にして $372 \text{ mAh/g}$ が炭素材料の充放電に対する理論的な限界容量である。現行の二次電池はこの限界容量に近いレベルで使用されているため、今後の飛躍的な性能改善は期待できない。

【0004】このような状況の下、炭素以外の材料、例えば合金や無機化合物で $372 \text{ mAh/g}$ を大きく上回る容量を有する材料の探索が徐々に行われつつある。その中でも特に、錫、ケイ素を含んだ結晶質、非晶質酸化物材料で $1000 \text{ mAh/g}$ に近い放電容量を発揮する

ことが見い出された（例えば、特開平7-220721号公報、特開平7-249409号公報、等）。また、最近ケイ素単体を負極活物質に用いた場合、 $3000 \text{ mAh/g}$ 前後の初期放電容量を示し（第38回電池討論会、3A16（1997））、ケイ素酸化物を負極活物質に用いた場合、 $1500 \text{ mAh/g}$ 前後の初期放電容量を示して（第38回電池討論会、3A17（1997））、黒鉛系炭素質材料の限界容量をはるかに超える放電容量を有することが報告された。しかしながら、いずれの材料もその初期放電容量に対して初期充電容量が大きい、すなわち、充放電時の容量ロスが非常に大きく（両材料ともに $1000 \text{ mAh/g}$ 程度）、サイクル特性が低い（充放電開始後、数サイクルで容量が半減）ことが大きな問題であった。

【0005】一方、ケイ素にホウ素を含有せしめた材料として、一般式 $SiB_n$ において、 $n$ が0.1から3であるホウ素化ケイ素合金構造物（特開昭53-136630号公報）、 $n$ が3.2から6.6の範囲の $SiB_n$ を主とするケイ素のホウ素化合物粉末（特開平8-138744号公報）がそれぞれ開示されている。前記合金構造物ではケイ素本来の黒鉛系炭素質材料をはるかに超える大きな放電容量を示すものの、合金浴中に集電マトリックスを含浸して成型する電極であるため、近年実用化されているリチウムイオン電池にみられるような集電箔上に活物質粉末をバインダーと共にスラリーにしたものを塗布して成型する電極と比較して量産化が困難であった。また本合金構造物は膜厚を薄くすることが困難であることから、大きな電流密度の下では電極内でのリチウムの拡散が十分に行われずに大きな分極抵抗を引き起こし、吸蔵したリチウムを十分に引き出すことができないため、充放電時の容量ロスが大きくなってしまいうなど可逆性に大きな問題を有していた。一方、後者の $SiB_n$ 等を主体とするケイ素のホウ素化合物粉末では、黒鉛系炭素質材料よりも高い放電容量を得ることが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ケイ素質粉末をリチウムイオン二次電池用負極活物質として用いた場合に発生する上記の問題点、すなわち、量産化に不適であること、充放電時に大きな容量ロスを生じ可逆性が低いこと、サイクル特性が低いこと、および黒鉛系炭素質材料よりも低い放電容量しか得られないという問題点を解決し、現行の黒鉛系炭素質材料を用いたリチウムイオン二次電池を凌駕する性能を有するリチウムイオン二次電池用負極活物質及びこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ケイ素質粉末自体の電気化学特性を基に、ホウ素を含有させたケイ素質粉末を鋭意検討した結果、ある適度な粒度を有する

ケイ素粉末に適度の粒度を有するホウ素を適度な濃度混合し、ある条件で熱処理すること等により、ケイ素質粉末の内部に微細なケイ素とホウ素の化合物が多数生成し分散する事を見出した。さらに、本発明者らはこの様な組織を有するケイ素質粉末である場合には、ケイ素が本来保有する黒鉛系炭素質材料をはるかに超える大きな放電容量を保持したまま容量ロスが大幅に改善され、サイクル特性の良好な優れた電極特性を発揮することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

【0008】すなわち、本発明は、(1) 負極活物質が、ケイ素とホウ素からなる化合物を少なくとも粒子内に微細に分散したケイ素質粒子を含んでなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質、(2) 前記ケイ素とホウ素からなる化合物はケイ素より低い電気比抵抗を有する、前記(1)に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質、(3) 前記ケイ素とホウ素からなる化合物は主として $SiB_n$  (ここで $3 \leq n \leq 14$ )で表される化合物から選ばれる少なくとも1種である、前記(1)または(2)に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質、(4) 前記ケイ素とホウ素からなる化合物は $SiB_n$ および/または $SiB_n$ である、前記(3)に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質、(5) 前記負極活物質はさらに炭素質粒子を含んでなる、前記(1)～(4)のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質、である。

【0009】さらに、本発明は、(6) 正極活物質、負極活物質および非水系電解質を含有するリチウムイオン二次電池であって、該負極活物質が前記(1)～(5)のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質であることを特徴とするリチウムイオン二次電池、である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明の具体的な内容について述べる。

【0011】本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質はケイ素質粒子を含有している。ここで、本発明でのケイ素質粒子とは、ケイ素を含有し、かつX線回折によりケイ素のピークを認め得るものである。このケイ素質粒子内部にケイ素とホウ素からなる化合物が微細に分散していることによって、リチウムイオン二次電池用負極活物質として用いた場合に、黒鉛の理論値を越える高い放電容量を有しながら、90%以上の高い初期効率、高いサイクル特性を示す。

【0012】ここで、ケイ素質粒子内部にケイ素とホウ素からなる化合物が微細に分散しているとは、1個のケイ素質粒子中に分散しているケイ素とホウ素からなる化合物粒子個々の体積がこのケイ素質粒子の体積の1/10以下であることである。この体積比は、好ましくは1/100、さらに好ましくは1/1000以下であるこ

とが望ましい。ケイ素質粒子内部に分散しているケイ素とホウ素からなる化合物個々の体積がケイ素質粒子の体積の1/10より大きい場合には、特に初期効率が低くなり、サイクル特性が低下してしまう恐れがある。

【0013】ケイ素質粒子内部にケイ素とホウ素からなる化合物が微細に分散しているケイ素質粒子をリチウムイオン二次電池用負極活物質として用いた場合に、黒鉛の理論値を越える高い放電容量を有しながら、90%以上の高い初期効率、高いサイクル特性を示す理由は明らかではないが、以下の様に推定をしている。即ち、まず本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質中のケイ素質粉末がリチウムイオンの吸蔵・放出を行うメカニズムは、錫金属、酸化物に関する報告(J. Electrochem. Soc., 144, 6, 2045 (1997))を勘案すれば、基本的にケイ素質粉末とリチウムとの合金化・脱合金化反応であると推定され、充放電時に伴って必然的に粒子の膨張収縮が起こると予測される。ここで、ケイ素質粒子内部に微細に分散したケイ素とホウ素からなる化合物が、リチウムの拡散を高めると共に、充放電に伴う負極活物質の膨張収縮による粒子の力学的な破壊に対して抵抗性を発現するものと推定している。

【0014】ケイ素質粒子内に分散しているケイ素とホウ素からなる化合物の合計の体積がケイ素質粒子の体積にしめる割合は、5%以上90%以下であることが好ましく、さらには10%以上80%以下であることが好ましい。この割合が5%より少ない場合は、ケイ素とホウ素からなる化合物がケイ素質粒子内に微細に分散していることによる初期効率とサイクル特性の最善効果は十分認められるものの、ケイ素とホウ素からなる化合物の存在量が少ないために、その効果は制限されたものとなる。また、この割合が90%を越える場合には、放電容量が低くなり黒鉛系活物質と比較した場合のメリットが少なくなってしまう。

【0015】本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、ケイ素質粒子中のケイ素とホウ素からなる化合物がケイ素より低い比電気抵抗を有することが好ましい。特にケイ素の比電気抵抗の50%以下であることが好ましい。この事によって、特にリチウムイオン二次電池用負極活物質のサイクル特性がさらに向上する。そのメカニズムとして本発明者等は次の様に推測している。ケイ素質粒子内に微細に分散しているケイ素とホウ素からなる化合物は、上述のように充放電サイクルに伴うケイ素質粒子の膨張収縮を抑制する効果を有する。その上にケイ素とホウ素からなる化合物がケイ素より低い比電気抵抗を有する場合には、この化合物が実質的に効果的な導電材の役割を果たすために、充放電の繰り返しによりケイ素質粒子が例え力学的に破壊したとしても粒子間の電気的な結合を保持することが可能となり、この破壊により失われがちになるケイ素質粒子の電氣的均一性が確保されやすくなる。そのためにサイクル特性が向上す

るものと推定している。

【0016】本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、ケイ素質粒子中のケイ素とホウ素からなる化合物が、主として $\text{SiB}_n$  ( $3 \leq n \leq 14$ ) で表される事が好ましい。また、ケイ素とホウ素からなる該化合物が、主として $\text{SiB}_n$ 、及び／または $\text{SiB}_n$  で表されることがさらに好ましい。

【0017】ケイ素とホウ素からなる該化合物が、主として $\text{SiB}_n$  ( $3 \leq n \leq 14$ ) で表される場合に本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質が良好な特性を示す理由は明らかではないが、該化合物がケイ素質粒子の中に良好に微細分散可能であることがその一因であると考えている。また、ケイ素とホウ素からなる該化合物が、主として $\text{SiB}_n$ 、及び／または $\text{SiB}_n$  で表される場合に、本発明のリチウムイオン二次電池様負極活物質が非常に高い初期効率とサイクル特性を示す理由は明確でないが、 $\text{SiB}_n$ 、及び $\text{SiB}_n$  はケイ素より比電気抵抗がかなり低い上に、ケイ素質粒子内に非常に微細に分散しやすい事が、主な理由として推察される。また、 $\text{SiB}_n$ 、及び $\text{SiB}_n$  に特有の、例えばそれらの結晶構造や電気化学的特性や界面・表面構造等の構造または性質が寄与している可能性も考えられる。

【0018】本発明の負極活物質の粒度に関しては、その粉末の50%累積径 ( $d_{50}$ ) が1~100  $\mu\text{m}$  を満たすことが望ましく、10~50  $\mu\text{m}$  を満たすことがさらに望ましい。 $d_{50}$  が1  $\mu\text{m}$  未満の場合には、小さな粒径の粉体が多く含まれるためハンドリング性が悪くなる傾向が認められることや、バインダーや導電剤が多く必要となり単位体積あたりのエネルギー密度が低下する可能性があるため好ましくない。一方、 $d_{50}$  が100  $\mu\text{m}$  を超える場合には、リチウムが活物質粉末の内部まで拡散することが困難となる可能性や、現行のリチウムイオン電池の電極厚みが200  $\mu\text{m}$  以下程度であり電極作成が困難となる可能性があるため好ましくない。

【0019】本発明の負極活物質の、窒素の脱吸着により算出される比表面積に関しては、100  $\text{m}^2/\text{g}$  以下であることが望ましく、10  $\text{m}^2/\text{g}$  以下であることがさらに望ましい。この比表面積が100  $\text{m}^2/\text{g}$  を超える場合には、表面積が大きいために初期充電の際に電解質との反応を起こして容量ロスを大きくする可能性や、充放電サイクルの際に材料中に吸蔵したリチウムと電解質中の溶媒との反応性が高くなって安全性が低下する可能性があるため好ましくない。

【0020】本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質としての特性を阻害しない限りでは、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質中のケイ素質粉末中には、ケイ素とホウ素の化合物以外にも、不純物等の形であるか別の目的で意図的にあるかを問わず、その存在形態を問わず、他の化合物が存在しても良い。その様な化合物として、炭化ケイ素、ケイ化鉄、ホウ化鉄、酸化

ケイ素、酸化アルミ等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0021】また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、リチウムイオン二次電池用負極活物質としての特性を阻害しない限りでは、ケイ素とホウ素からなる化合物が微細に分散したケイ素質粒子以外の化合物および粉末を、不純物等の形であるか別の目的で意図的にあるかを問わず、その存在形態を問わず、含有して良い。その様な化合物および粉末として、天然黒鉛粉末等の炭素質粉末、スズ、アルミ、鉄、スズ酸化物等またはこれらの複合粒子および混合物等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0022】ここで、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、粒子内にケイ素とホウ素との化合物が微細に分散されている前記ケイ素質粒子と同時に炭素質粒子を含有している場合には、さらに高いサイクル特性を有する。ここで、ケイ素質粉末と炭素質粒子は、混合されたものであっても、一方が他方の表面や内部に存在したものであっても良い。炭素質粉末が含有されている場合でも、ケイ素質粒子中のケイ素とホウ素からなる化合物は、ケイ素より低い電気比抵抗を有することが好ましい。また、ケイ素とホウ素からなる該化合物が、主として $\text{SiB}_n$  ( $3 \leq n \leq 14$ ) で表される事が好ましい。さらに、ケイ素とホウ素からなる該化合物が、主として $\text{SiB}_n$ 、及び／または $\text{SiB}_n$  で表されることがさらに好ましい。

【0023】該炭素質粒子又は粉末はリチウムイオン二次電池用負極活物質または負極用材料として用いた場合に安全上、電池の製造工程上等で問題が無ければ基本的にはどのような物であっても良い。コールタール由来の人造黒鉛の他に石油タール由来の人造黒鉛、MCMB、炭素繊維、天然黒鉛、キッシュ黒鉛等またはこれらにホウ素を含有させたもの等が例示されよう。ただし、負極材料としての特性が低かったり粉体としての性状が好ましくないものをを用いた場合には、ケイ素質粒子と共存したとき優れた性能を発揮することが困難となる。従って、該炭素質粒子は、300  $\text{mAh/g}$  以上、より好ましくは330  $\text{mAh/g}$  以上の放電容量、85%以上、より好ましくは90%以上の初期効率、および5  $\text{m}^2/\text{g}$  以下、より好ましくは3  $\text{m}^2/\text{g}$  以下の低い比表面積を有することが望ましい。

【0024】本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質が、前記ケイ素質粒子と同時に炭素質粒子を含有していることによってさらに高いサイクル特性を有する理由は明らかではない。本発明者らは、充放電時のケイ素質粒子の膨張収縮を炭素質粉末が吸収する事によって、集電体上に塗布された電極体としての構造を保持することに、その原因が有るのではないかと推定している。

【0025】ケイ素とホウ素からなり $\text{SiB}_n$  で表される化合物はX線回折測定により簡便にその存在が検知さ

れる。該化合物は、POWDER DIFFRACTION FILE (published by JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, 1974)によれば、粉末のX線回折の最強の3本のピークは面間隔が0.4158nm(相対強度30)と0.2754nm(相対強度64)と0.2681nm(相対強度100)の位置に出現し、各々の面指数は(012)、(104)、(021)である。また、SiB<sub>6</sub>で表される化合物もX線回折測定により簡便にその存在が検知される。該化合物は、同じく、粉末のX線回折の最強の3本のピークは面間隔が0.4227nm(相対強度84)と0.2862nm(相対強度92)と0.2703nm(相対強度100)の位置に出現し、各々の面指数は(231)、(223)、(313)である。

【0026】ケイ素とホウ素の該化合物のケイ素質粒子内での分布の様子は、該ケイ素質粒子を埋め込み研磨した上で、EPMA等により元素マッピングを行うことにより簡便に知ることが出来る。該ケイ素質粒子の体積とその中に存在するケイ素とホウ素の該化合物個々の体積との比は、研磨面での出現面積の比によって推定することが可能である。また、該ケイ素質粒子内に分散しているケイ素とホウ素からなる化合物の合計の体積がケイ素質粒子の体積にしめる割合も、研磨面での出現面積の比によって推定することが可能である。

【0027】ケイ素とホウ素からなりSiB<sub>6</sub>またはSiB<sub>8</sub>で表される化合物のケイ素質粒子内での分布の様子は、該ケイ素質粒子を適度に薄片化した上で、透過電子顕微鏡で観察し、SiB<sub>6</sub>またはSiB<sub>8</sub>で表される化合物由来の各回折スポットに対して暗視野像を撮影することでも知ることが出来る。この場合の該ケイ素質粒子の体積とその中に存在するケイ素とホウ素からなりSiB<sub>6</sub>またはSiB<sub>8</sub>で表される該化合物個々の体積との比は観察している薄片での出現面積の比によって推定することが可能である。また、該ケイ素質粒子内に分散しているケイ素とホウ素からなりSiB<sub>6</sub>またはSiB<sub>8</sub>で表される該化合物の合計の体積が該ケイ素質粒子の体積にしめる割合も、観察している薄片での出現面積の比より推定することが可能である。

【0028】本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質中のケイ素質粉末は、以下に例示の方法によって調製されるがそれに限られるものではない。例えば、d<sub>50</sub>が1~100μmのケイ素粉末60質量部に対してd<sub>50</sub>がケイ素粉末の1/10以下であるホウ素粉末40質量部を混合し、アルゴン雰囲気下1200℃~1250℃まで昇温後、50~100時間保持し、その後15℃/分程度の速度で600℃まで急冷した後、5℃/分程度の速度で室温付近まで冷却する。熱処理により得られた粉末は、必要に応じて解砕、分級により粒度を調整する。

【0029】該ケイ素質粉末の別な製造方法は、例えば

以下のとおりである。d<sub>50</sub>が数十μmのケイ素粉末80質量部と同程度の粒径のホウ素粉末20質量部を混合し、ボールミルによってメカニカルアロイングを十分にを行い、得られたものを1000℃~1100℃でアルゴンガス中で50~100時間熱処理を行い、その後15℃/分程度の速度で600℃まで急冷した後、5℃/分程度の速度で室温付近まで冷却する。得られた物を粉砕し粒度を調整する。

【0030】該ケイ素質粉末のさらに別な製造方法は例えば以下のとおりである。ケイ素粉末60質量部とホウ素粉末40質量部を混合しこれを1500℃程度以上で溶融し均一な融液とする。次いでその融液をノズルからアルゴンガス雰囲気中に霧状に吹き出し、急速冷却して粉末を得る。この様にして得た粉末は必要に応じて1000℃~1100℃でアルゴンガス中で50~100時間熱処理を行い、その後15℃/分程度の速度で600℃まで急冷した後、5℃/分程度の速度で室温付近まで冷却する。

【0031】ここで原料として用いたケイ素粉末は、ケイ素以外に種々の元素を不純物或いは他の目的で意図的に含んでいても良い。例えば、炭素、酸素、水素、窒素、硫黄、リン、ハロゲン、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Biなどを少なくとも1種類含んでも良い。これら元素の総含量は0~10質量%が好ましい。さらに0~5質量%がより好ましい。また、もう一方の原料であるホウ素粉末は、ホウ素以外の種々の元素を不純物或いは他の目的で意図的に含んでいても良い。例えば、炭素、酸素、水素、窒素、硫黄、リン、ハロゲン、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Biなどを少なくとも1種類含んでも良い。また、ホウ素粉末の代わりにホウ素化合物やホウ素粉末とホウ素化合物又は他の化合物との混合物を用いることも可能である。

【0032】混合方法についても試料同士が十分均一に混ざりあっていればよく、例えば、V-ブレンダー、ニーダー、ボールミルなどを好適に用いることができるが、特にこれらに限定されるものではない。また焼成後のケイ素質粉末の粒度、比表面積の調整には工業的に通常用いられる方法を用いることが可能である。例えば、粉砕にはボールミル、ピンミル、ディスクミル、インペラーミル、ジェットミル、ローラーミル、スタンプミル、カッティングミル等が、分級には空気分級機、ふるい等が好適に用いられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0033】得られたケイ素質粉末は、他の化合物または粉末と、上述の方法や公知の方法により混合または複合化して、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質とする事も出来る。

【0034】本発明のリチウムイオン二次電池は、上記

のケイ素質粉末を含有する負極活物質を正極活物質および非水系電解質等と組み合わせてなる。本発明の負極活物質の成型に関しては、本発明のケイ素質粉末の性能を十分に引き出し、且つ、賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定であれば何らこれに制限されるものではないが、例示すれば、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質にカーボンブラック等の導電剤を必要に応じて添加し、さらにポリテトラフルオロエチレン等フッ素系樹脂の粉末あるいはディスパーション溶液を添加後、混合、混練する方法がある。また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質にカーボンブラック等の導電剤を必要に応じて添加し、ポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末を添加した後、乾式混合物を金型に挿入し、ホットプレスにより成型する方法もある。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質にカーボンブラック等の導電剤を必要に応じて添加し、ポリブチレンビニリデン等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤をバインダーにして、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いて混合することによりスラリーを作成し、集電体上に塗布、乾燥することにより成型することもできる。

【0035】本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる正極活物質と有機溶媒系電解質は、リチウムイオン二次電池に通常用いることのできるものであれば、特にこれを制限するものではない。

【0036】本発明のリチウムイオン二次電池に用いられる正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物  $\text{LiM}(1)_x\text{O}_2$  (式中、 $x$  は  $0 \leq x \leq 1$  の範囲の数値であり、式中  $M(1)$  は遷移金属を表し  $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Sn}$  からなる群より選ばれる少なくとも一種を表す) 或いは  $\text{LiM}(1)_y\text{M}(2)_z\text{O}_4$  (式中、 $y$  は  $0 \leq y \leq 1$  の範囲の数値であり、式中  $M(1)$ 、 $M(2)$  は遷移金属を表し、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Sn}$  からなる群より選ばれる少なくとも一種を表す)、遷移金属カルコゲン化物 ( $\text{TiS}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$ 、等)、バナジウム酸化物 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_3\text{O}_8$ 、等) 及びその  $\text{Li}$  化合物、一般式  $\text{M}_x\text{Mo}_y\text{Ch}_z$  (式中、 $x$  は  $0 \leq x \leq 4$ 、 $y$  は  $0 \leq y \leq 1$  の範囲の数値であり、式中、 $M$  は遷移金属をはじめとする金属、 $\text{Ch}$  はカルコゲン元素を表す) で表されるシェブレル相化合物、或いは活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

【0037】有機溶媒系電解質における有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1-及び1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-

ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルサルファイト等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0038】電解質としては、従来より公知のものを何れも使用することができ、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCH}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CF}_3)_2]_4$  等の一種または二種以上の混合物を挙げることができる。

【0039】以下に本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質の規定に用いた物性値の測定方法を示す。

【0040】(1) 50%累積径 ( $d_{50}$ )

分散された粒子に平行光線を照射した際の回折パターンを演算することにより粒度分布を解析し、質量の累積が50%となったところの粒径を50%累積径 ( $d_{50}$ ) として求めた。通常、各試料約0.2gを分散媒としての水20mlに入れ、さらに市販の界面活性剤を2~3滴加えたものを用いてセイシン企業社製粒度分布測定装置LMS-24により測定した。

【0041】(2) 比表面積

試料へ窒素を吸着させた際の各窒素分圧に対する吸着量曲線を基にBET法を用いて解析することにより比表面積を求めた。通常、各試料1~2gを用いて、日本ベル株式会社製BELSORP-36により測定した。

【0042】

【実施例】以下、実施例で本発明を具体的に説明する。これらの実施例は本発明をよりよく説明するためのものであって、本発明を何ら制限するものではない。

【0043】実施例1

ケイ素粉末(純度99%、 $d_{50}=2.5\mu\text{m}$ )にホウ素粉末(純度98%、 $d_{50}=1.5\mu\text{m}$ )を質量換算で40%添加してニーダーを用いて十分混合した後、この混合物をアルゴン気流中1230℃まで昇温しこの温度で70時間保持し、その後15℃/分程度の速度で600℃まで急冷した後、5℃/分程度の速度で室温付近まで冷却した。このようにして得た熱処理物をインペラーミル



によって解砕後、空気分級機を用いて粒度調整することにより、50%累積径 ( $d_{50}$ ) が  $21\mu\text{m}$  の粉末を得た。

【0044】その粉末の比表面積は  $0.7\text{m}^2/\text{g}$  であった。この材料をX線回折測定した結果、材料中に  $\text{SiB}_2$  および  $\text{Si}_3\text{B}_4$  が生成していることが分かった。さらに、得られたケイ素質粉末を埋込・研磨を行った上で、EPMAで10個程度分析した。その結果、ケイ素質粒子にはケイ素とホウ素からなる化合物が非常に微細に析出しており、ケイ素質粒子中に析出したケイ素とホウ素の化合物の体積はケイ素質粒子の体積の  $1/50$  程度以下であった。

【0045】このケイ素質粉末70質量%に対して、導電剤としてカーボンブラックを20質量%、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末を10質量%加えて混練し、約0.1mm厚の電極シートを作成し、1cm角(質量で約21mg)に切り出し(ケイ素材料に換算して約15mg)、集電体であるCuメッシュに圧着することにより負極電極を作成した。

【0046】上記成型電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いた三極式セルを用いた。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1混合)に  $\text{LiPF}_6$  を  $1\text{mol/l}$  の割合で溶解したものを用いた。充放電試験に関しては、電位規制の下、充電、放電共に定電流 ( $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ) で行なった。電位範囲は0Vから2.0V(リチウム金属基準)とした。このような条件で評価した結果、このケイ素質粉末は初回充電容量が  $2020\text{mAh/g}$ 、初回放電容量が  $1500\text{mAh/g}$  であり、高い放電容量を示した。なお、初期容量ロスは  $520\text{mAh/g}$  であるが、この  $520\text{mAh/g}$  の初期容量ロスの内、約  $330\text{mAh/g}$  は導電剤として添加したカーボンブラックおよびバインダーとして添加したポリテトラフルオロエチレン粉末に由来するので、ケイ素質粉末由来の初期容量ロスは約  $190\text{mAh/g}$  と推定され、実質の初期効率が高いことを示していた。また、2回目以後は容量ロスがほとんどみられなかった。また2回目以後の充放電においても放電容量はほとんど変わらず優れたサイクル特性を示すなど、非常に高い電極性能を有していた。

【0047】実施例2

ケイ素粉末(純度99%、 $d_{50}=25\mu\text{m}$ )にホウ素粉末(純度99%、 $d_{50}=25\mu\text{m}$ )を質量換算で20%添加してニーダーを用いて十分混合した後、この混合物をボールミルによってメカニカルアロイングを十分に行い、その後、アルゴン気流中  $1050^\circ\text{C}$  まで昇温しこの温度で70時間保持し、その後  $15^\circ\text{C}/\text{分}$  程度の速度で  $600^\circ\text{C}$  まで急冷した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$  程度の速度で室温付近まで冷却してリチウムイオン二次電池負極用ケイ素質粉末を得た。このようにして調製したケイ素質粉末をイ

ンペラーミルによって解砕後、空気分級機を用いて粒度調整することにより、50%累積径 ( $d_{50}$ ) が  $26\mu\text{m}$  の粉末を得た。

【0048】その粉末の比表面積は  $0.6\text{m}^2/\text{g}$  であった。この材料をX線回折測定した結果、材料中に  $\text{SiB}_2$  が生成していることが分かった。さらに、得られたケイ素質粉末を埋込・研磨を行った上で、EPMAで10個程度分析した。その結果、ケイ素質粒子にはケイ素とホウ素からなる化合物が非常に微細に析出しており、ケイ素質粒子中に析出したケイ素とホウ素の化合物の体積はケイ素質粒子の体積の  $1/100$  程度以下であった。

【0049】このケイ素質粉末に対して、実施例1と同様にして電極評価を行った結果、このケイ素質粉末は初回充電容量が  $2620\text{mAh/g}$ 、初回放電容量が  $2030\text{mAh/g}$  であり、高い放電容量を示した。なお、初期容量ロスは  $590\text{mAh/g}$  であるが、この  $590\text{mAh/g}$  の初期容量ロスの内、約  $330\text{mAh/g}$  は導電剤として添加したカーボンブラックおよびバインダーとして添加したポリテトラフルオロエチレン粉末に由来するので、ケイ素質粉末由来の初期容量ロスは約  $260\text{mAh/g}$  と推定され、実質の初期効率が高いことを示していた。また、2回目以後は容量ロスがほとんどみられなかった。また2回目以後の充放電においても放電容量はほとんど変わらず優れたサイクル特性を示すなど、非常に高い電極性能を有していた。

【0050】実施例3

ケイ素粉末(純度99%、 $d_{50}=25\mu\text{m}$ )にホウ素粉末(純度99%、 $d_{50}=25\mu\text{m}$ )を質量換算で40%添加してニーダーを用いて十分混合した後、これを  $1600^\circ\text{C}$  程度以上で溶融し均一な融液とし、次いでその融液をノズルからアルゴンガス雰囲気中に霧状に吹き出し、急速冷却してケイ素質粉末を得た。得られた粉末を  $1050^\circ\text{C}$  でアルゴンガス中で80時間熱処理を行い、その後  $15^\circ\text{C}/\text{分}$  程度の速度で  $600^\circ\text{C}$  まで急冷した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$  程度の速度で室温付近まで冷却し、リチウムイオン二次電池負極用ケイ素質粉末を得た。このようにして調製したケイ素質粉末をインペラーミルによって解砕後、空気分級機を用いて粒度調整することにより、50%累積径 ( $d_{50}$ ) が  $23\mu\text{m}$  の粉末を得た。

【0051】その粉末の比表面積は  $0.6\text{m}^2/\text{g}$  であった。この材料をX線回折測定した結果、材料中に  $\text{SiB}_2$  および  $\text{Si}_3\text{B}_4$  が生成していることが分かった。さらに、得られたケイ素質粉末を埋込・研磨を行った上で、EPMAで10個程度分析した。その結果、ケイ素質粒子にはケイ素とホウ素からなる化合物が非常に微細に析出しており、ケイ素質粒子中に析出したケイ素とホウ素の化合物の粒子の体積はケイ素質粒子の体積の  $1/100$  程度以下であった。

【0052】このケイ素質粉末に対して、実施例1と同



様にして電極評価を行った結果、このケイ素質粉末は初回充電容量が2120mAh/g、初回放電容量が1580mAh/gであり、高い放電容量を示した。なお、初期容量ロスは540mAh/gであるが、この540mAh/gの初期容量ロスの内、約330mAh/gは導電剤として添加したカーボンブラックおよびバインダーとして添加したポリテトラフルオロエチレン粉末に由来するので、ケイ素質粉末由来の初期容量ロスは約210mAh/gと推定され、実質の初期効率が高いことを示していた。また、2回目以後は容量ロスがほとんどみられなかった。また2回目以後の充放電においても放電容量はほとんど変わらず優れたサイクル特性を示すなど、非常に高い電極性能を有していた。

#### 【0053】実施例4

実施例1で得たケイ素質粉末50質量部と平均粒径15μmの天然黒鉛50質量部を混合し、リチウムイオン二次電池負極用粉末を得た。

【0054】得られた粉末の電極評価を、この粉末70質量%に対して、導電剤としてカーボンブラックを20質量%、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末を10質量%加えて混練する代わりに、この粉末90質量%に対してバインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末を10質量%加えて（導電剤を特別に加えずに）混練し、それ以外は実施例1で行ったのと同じ方法で行った。その結果、このケイ素質粉末は初回充電容量が1060mAh/g、初回放電容量が950mAh/gであり、高い放電容量と高い初期効率を示した。また、2回目以後は容量ロスがほとんどみられなかった。\*

\* また2回目以後の充放電においても放電容量はほとんど変わらず優れたサイクル特性を示すなど、非常に高い電極性能を有していた。

#### 【0055】比較例1

ケイ素質粉末（純度99%、 $d_{50}=25\mu\text{m}$ ）をリチウム二次電池用負極活物質に用いた。この材料を実施例1と同様の条件で電極評価を行った。その結果、このケイ素質粉末は初回放電容量は2100mAh/gで大きいものの、初回充電容量が3730mAh/gで、導電剤として添加したカーボンブラックおよびバインダーとして添加したポリテトラフルオロエチレン粉末由来の初期容量ロス分を差し引いたケイ素質粉末の初期容量ロスは1300mAh/gと非常に大きかった。さらなる充放電の繰り返しにより、容量ロスは2回目でも800mAh/gと大きく、その後徐々に低下して7回目でようやく0mAh/gになった。このためトータルの容量ロスが非常に大きかった。またサイクルの進行とともに放電容量は急激に低下して10回目で200mAh/gにまで落ち込むなど、リチウムイオン二次電池用負極活物質として実用に耐えないものであった。

#### 【0056】

【発明の効果】本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、黒鉛の理論値を越える放電容量と共に高い初期効率や高いサイクル特性を有する材料を提供するものである。また、このことによって、リチウムイオン二次電池の軽量化、小型化に寄与するものである。また、本発明のリチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度、高いサイクル特性を有する電池を提供するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 杉浦 勉  
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内  
(72)発明者 河野 太郎  
東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内

Fターム(参考) 5H029 A303 A305 AK02 AK03 AK05  
AK08 AL01 AL06 AM03 AM04  
AM05 AM07  
5H050 AA07 AA08 CA02 CA07 CA08  
CA09 CA11 CA16 CB01 CB07  
CB30 EA08 FA17 HA02